

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550213

研究課題名（和文） 高分子変換反応による新規燃料電池用電解質膜の合成研究

研究課題名（英文） Synthesis of Novel Polymer Electrolyte Membranes by Polymer Chemical Transformation

研究代表者

前川 康成 (MAEKAWA YASUNARI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：30354939

研究成果の概要：

自動車用や家庭用燃料電池に適用可能な高温耐久性とイオン伝導性を併せ持つ高分子電解質膜の合成を目的とし、放射線グラフト重合と生成したグラフト鎖の化学変換を検討することで、カルボン酸や水酸基を有するアルキルスルホン酸やパーフルオロアルキルスルホン酸からなる電解質グラフト鎖を合成できた。水酸基は低加湿条件下でのイオン伝導性を向上させること、高温耐久性にはグラフト鎖構造よりも基材膜構造が重要であることを明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料合成・電解質膜

## 1. 研究開始当初の背景

水素社会実現のため、自動車用や家庭用燃料電池の開発が必要不可欠である。その心臓部である高分子電解質膜については、耐久性の飛躍的向上と 1/10 のコストが求められ、真の解決策が見出されていない。高温で作動可能な高分子電解質膜において、そのキーとなるスルホン酸基の導入方法は、ビニル重合又は縮合重合可能なスルホン酸含有モノマーを利用するか、又は、高分子へのスルホン酸基の化学的導入である。高分子へのスルホン酸基の導入法としては、ベンゼン骨格への芳香族求電子置換反応が殆どであるが、得ら

れた芳香族スルホン酸が熱平衡に起因する脱離しやすさのため耐久性は期待できない。唯一、安定なフルオロアルキルスルホン酸も、ナフィオンに代表されるように合成が非常に困難であるばかりか、その高温での機械強度や燃料バリア性が問題点として指摘されている。

その中で、耐熱性や機械特性の優れた高分子膜基材に、スルホン酸基を含む電解質がグラフト鎖として導入できる放射線グラフト重合は有力な手法の一つである。しかし、グラフト鎖へのスルホン化反応(高分子変換反応)とラジカル重合可能なグラフトモノマー

の制約から、電解質グラフト鎖としてはスチレン誘導体のみであるため、グラフト鎖の酸化分解やスルホン酸基の脱離のため耐久性向上に限界があった。また、グラフト鎖の構造と耐久性に関する知見も得られない状況である。

## 2. 研究の目的

高分子変換反応であるグラフト鎖の修飾反応に工夫を凝らし、耐酸化性の高いアクリル酸、ビニルケトンやビニルアルコール誘導体をグラフト電解質として適用することで、高温での耐久性に劣るスチレン系グラフト電解質膜に代わる新規膜の合成を可能とする。更に、フッ素系モノマーのグラフト重合とスルホン化反応を検討することでこれまで報告例の無いフッ素系グラフト鎖の合成を進める。これら新たに合成したグラフト鎖の化学構造と耐久性との関係を明確にすることで、イオン伝導を担い、かつ、化学的、熱的にダメージを受け難いグラフト鎖に必要な分子構造を確定し、100 以上の高温で酸化分解や電解質脱離がない高耐久電解質膜を創出する。

## 3. 研究の方法

本研究の目的を達成するため、ラジカル重合後の化学変換可能なモノマーとして、アクリル酸、ビニルケトン、パーフルオロビニルエーテルについて、機械的特性や耐熱性に優れたフッ素系高分子膜や芳香族高分子膜への放射線グラフト重合を検討する。高分子変換反応としては、カルボニル位炭素のスルホン化や求核置換反応、オレフィンへのスルホン化反応、及び、ハロゲン化フルオロアルキルのスルホン化を用いることで、アルキルスルホン酸、アルキルエーテルスルホン酸、ビニルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸の導入方法を確立する。

高分子変換反応に用いるアクリル酸、ビニルケトン、イソプレン、パーフルオロアルキルエーテルについて、吸収線量、溶媒、温度などのグラフト重合条件を最適化する。上記方法により得られたグラフト鎖について、反応試薬、反応条件を最適化することで、イオン交換容量 1.0 mmol/g、導電率 0.08 [S/cm] 以上の電解質膜の作製条件を見出す。調製した高分子グラフト鎖の耐酸化性、耐熱水性、機械特性を評価することで、耐久性グラフト鎖に必要な分子構造を明確にする。

## 4. 研究成果

### (1) アクリル酸メチルのグラフト重合と錯体試薬によるスルホン化

エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) 膜を基材としたアクリル酸メチルの線グラフト重合では、溶媒と温度を最適化

することで、0~200%の範囲でグラフトポリマーを制御導入できた。次に、クロロスルホン酸/ジオキサン比1/1、反応温度60 で作用させることで、図1に示すような約25%のアルキルスルホン酸構造を含むグラフト型ETFE膜 (S-ETFE-g-MA) が合成できることを見出した。これにより、0.07~0.11 S/cmと市販膜以上のイオン伝導性を示す電解質膜が得られ、従来のスチレン誘導体に代わる新たな電解質膜の開発に成功した。

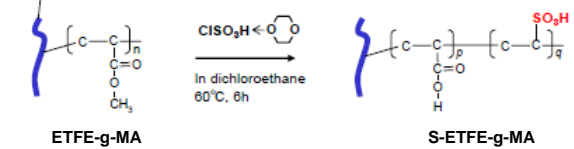


図1 高分子変換反応を利用したアルキルスルホン酸グラフト鎖の合成 (p=75n/100, q=25n/100)

### (2) ビニル酢酸のグラフト重合と求核置換反応によるスルホン化

ポリ酢酸ビニル (PVAc) グラフト鎖をケン化することで得られるポリビニルアルコール (PVA) の求核付加反応に着目し、1,3-プロパンスルホン (1,3-PS) を作用することで、高温耐久性に優れたアルキルエーテルスルホン酸の導入を検討した。線を 20 kGy 照射した ETFE 膜を 40°C の酢酸ビニルモノマーに 2 時間浸漬することで、グラフト率 81% のグラフト膜を得た。溶液中での求核置換反応に用いられる THF, DMF などの極性溶媒を用いた場合、トリエチルアミン触媒、加熱還流条件下で反応が進行しなかったのに対し、トルエン (Tol) 中で最も高い 39% のスルホン化率を示した。固相反応であるグラフト重合において、1,3-PS や触媒が膜中に拡散するため、反応溶媒との溶解性が低く、かつ、グラフト鎖との溶解性が高いことが必要であることが考えられる。グラフト率 81% の PVE-Alkyl-SO<sub>3</sub>H 膜はイオン交換容量 (IEC) 1.6 mmol g<sup>-1</sup> で、イオン導電性 (・) 0.12 S cm<sup>-1</sup> とナフィオンを超える値を示した。

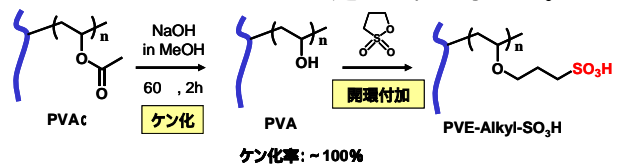


図2 ポリビニル酢酸のケン化と求核置換による電解質膜の合成

### (3) アルキルスルホン酸を有するグラフト型電解質膜のイオン伝導性

上記合成した S-ETFE-g-MA 膜、PVE-Alkyl-SO<sub>3</sub>H 膜はそれぞれ、スルホン酸以外にカルボン酸 (COOH)、水酸基 (OH) を有する電解

質膜である。この低加湿下でのイオン伝導性を比較したところ、これまで一般的に用いてきたグラフト型電解質膜に比べ、カルボン酸含有膜は導電率が低下した。一方、水酸基を有する電解質膜は従来膜よりも約一桁高い導電率を示したことから、低加湿条件、すなわち、電解質膜中に水分子が少ない状態では、グラフト鎖の水酸基がそのイオン伝導性を向上させる新たな知見が得られた。

#### (4) グラフト型電解質膜の耐熱性に及ぼす基材膜、グラフト鎖の影響

上記合成した種々のグラフト鎖を有する電解質膜の熱水（85℃）中での安定性を比較した。重量減少、イオン交換容量の変化より、ポリスチレンスルホン酸、ポリアルキルスルホン酸、ポリアルキルエーテルスルホン酸の書くグラフト鎖の安定性に大きな差がないことが分かった。一方、電解質膜に用いる基材膜ごとに、その安定性が大きく異なることが確認できた。

熱水耐性にはグラフト鎖よりも基材膜の影響が大きいことから、スチレン型フッ素膜について、各百時間毎の水中の分解溶出物の同定を試みた。分解溶出物の可視紫外吸光スペクトル（UV）と核磁気共鳴測定（NMR）より、ポリスチレンスルホン酸の構造であることが確認できた。更に、ゲルパーミエーションクロマトグラフより、100時間～500時間まで、分解物の分子量は全く変化しないことがわかった。これらのことから、スチレン型フッ素膜の熱水中での劣化は、これまで考えられてきたグラフト鎖の分解ではなく、グラフト鎖が基材から脱離する図3(c)の劣化様式であることを明らかにした。

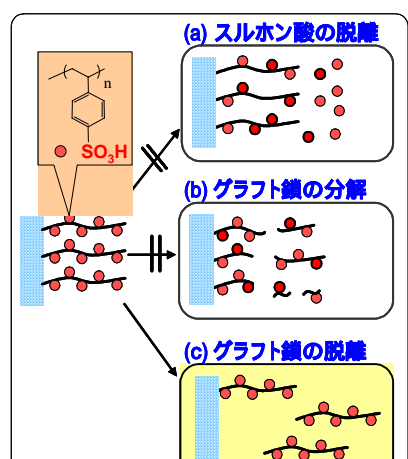


図3 グラフト型電解質膜の劣化機構

グラフト鎖が基材膜から脱離する理由として含水状態のグラフト鎖の応力歪による基材膜からの剥離ではないかと考え、それぞれの電解質膜とそれらのグラフト膜（スルホン酸に変換する前の前駆体）の相分離構造を

熱重量分析、X線回折測定より調べた。各グラフト膜において、グラフト鎖と基材膜がそれぞれ芳香族高分子からなるPEEK電解質膜では相分離が見られないのに対し、スチレン型フッ素膜では、クリアな相分離が見られた。更に、グラフト型フッ素膜の中で、グラフト鎖と基材膜の相分離がより明確なPTFEが最も熱水中でのグラフト鎖脱離が速いことから、熱水中での耐久性に電解質膜の相分離構造が重要であることが確認できた。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 3件)

S. Hasegawa, Y. Suzuki, Y. Maekawa, Preparation of poly(ether ether ketone)- based polymer electrolytes for fuel cell membranes using grafting technique, *Radiat. Phys. Chem.*, 77, 617-621 (2008), 査読有

S. Takahashi, H. Okonogi, T. Hagiwara, Y. Maekawa, Preparation of Polymer Electrolyte Membranes Consisting of Alkyl Sulfonic Acid for a Fuel Cell Using Radiation Grafting and Subsequent Substitution/Elimination Reactions, *J. Membr. Sci.*, 324, 173-180 (2008), 査読有

S. Hasegawa, Y. Suzuki, Y. Maekawa, Radiation-induced grafting of perfluorinated vinyl ether into fluorinated polymer films

M. Zhai, S. Hasegawa, J. Chen, Y. Maekawa, *J. Fluorine Chem.*, 129, 1146-1149 (2008), 査読有

〔学会発表〕(計 8件)

榎本一之, 高橋周一, 前川康成, 他 2 名, 燃料電池用グラフト型電解質膜の分解機構の解明, 第 57 回高分子討論会, 2008 年 9 月 25 日, 大阪

長谷川伸, 高橋周一, 前川康成, 他 4 名, ポリエーテルエーテルケトンへのグラフト重合と燃料電池膜への応用, 第 57 回高分子討論会, 2008 年 9 月 25 日, 大阪

高橋周一, 前川康成, 放射線グラフト型電解質膜の熱水安定性, 第 58 回高分子学会年次大会, 2008 年 5 月 29 日, 横浜

Y. Maekawa, POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES FOR FUEL CELLS PREPARED BY RADIATION TECHNIQUE, *RadTech China Conference 2008*, 2008 年 4 月 9 日, 中国・杭州

Y. Maekawa, S. Takahashi, T. T. Hanh, H. Okonogi, T. Hagiwara, Polymer

Electrolyte Membranes for Fuel Cells Prepared by Radiation Technique, *The 10th Pacific Polymer Conference*, 2007年12月5日, 神戸国際会議場

S. Hasegawa, Y. Maekawa, Preparation of fluorinated polymer electrolyte membranes by radiation-induced graft polymerization of perfluorovinylethers containing a sulfonic acid precursor, *The 10th Pacific Polymer Conference*, 2007年12月5日, 神戸国際会議場

K. Enomoto, S. Takahashi, Y. Maekawa, Preparation Technique of Fuel Cell Membranes Having Sulfoalkyl Ethers by Radiation Grafting and Nucleophilic Addition, *International symposium on "Charged Particle and Photon Interactions with Matter"*, 2007年11月7日, 日本原子力研究開発機構(東海)

高橋周一、前川康成、小此木裕行、萩原時男, 高分子変換反応によるグラフト型電解質膜の合成と特性評価, 第56回高分子討論会, 2007年9月19日, 名古屋工業大

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究員

研究者番号: 60354940

高橋 周一 (TAKAHASHI SHUICHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・博士研究員

研究者番号: 80343622

(3) 連携研究者

特に無し

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: アルキルエーテルグラフト鎖からなる高分子電解質膜、及び、その製造方法  
発明者: 前川康成、榎本一之、木原伸浩  
権利者: 日本原子力研究開発機構、神奈川大学

種類: 特許

番号: 2009-022352

取得年月日: 平成21年2月10日

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

特に無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前川 康成 (MAEKAWA YASUNARI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・

量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号: 30354939

(2) 研究分担者

陳 進華 (CHEN JINHUA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・

量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号: 30370430

長谷川 伸 (HASEGAWA SHIN)